

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Yasushi AKIYAMA et al.

Docket No.

2002JP311

Serial No.

10/519,242

Filing Date

December 22, 2004

Examiner

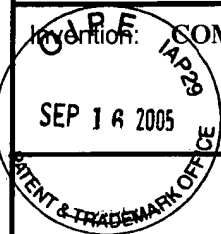
WU, Ives J.

Group Art Unit

1713

Invention: COMPOSITION FOR ANTIREFLECTIVE COATING AND METHOD FOR FORMING SAME

SEP 14 2005

I hereby certify that this JP 06-148896 - 7 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on September 14, 2005

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)


(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-148896

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 1			
	7/004	5 0 4		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 6 1 T

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-327610

(22)出願日 平成4年(1992)11月13日

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 脇屋 和正

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72)発明者 小林 政一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72)発明者 田中 初幸

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト用塗布液及びそれを用いたレジスト材料

(57)【要約】

【構成】 水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤とを含有して成るレジスト用塗布液、及び該塗布液から成る干渉防止膜を表面に有するレジスト材料。

【効果】 リソグラフィー技術における干渉作用が低減されるため、結果としてパターン寸法精度の優れたレジストパターンを形成することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤とを含有して成るレジスト用塗布液。

【請求項2】 請求項1記載のレジスト用塗布液から成る干渉防止膜を表面に有するレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なレジスト用塗布液及びそれを用いたレジスト材料に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、ホトレジストを利用してホトリソグラフィ技術によりパターン形成を行う際に、ホトレジスト膜内で照射光が基板から反射してきた反射光と干渉することに起因するパターン寸法精度の低下を防止する干渉防止膜をレジスト膜上に形成するためのレジスト用塗布液、及びこの塗布液から成る干渉防止膜を表面に有するレジスト材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の製造においては、シリコンウエハーなどの基板上に、ホトレジスト膜を形成し、活性光線を選択的に照射したのち、現像処理を施し、基板上にホトレジストのパターンを形成させるリソグラフィ技術が用いられている。そしてホトレジストとしては活性光線の未照射部が溶解除去されるネガ型のものと、逆に活性光線の照射部が溶解除去されるポジ型のものが使用目的に合わせて適宜選択され使用されている。

【0003】また、半導体素子の集積度向上に伴い、半導体素子製造装置も微細加工に適したものが検討、開発されており、例えば活性光線の露光装置もg線、i線、エキシマレーザなどの単波長を用いた縮小投影露光装置が微細加工に適していることから、近年多く利用されている。

【0004】ところで、基板上にホトレジスト膜を形成し、これに活性光線を選択的に照射する際、ホトレジスト膜厚に対して、干渉作用のためパターン寸法幅が変動することが知られており、この干渉作用は基板上に形成されたホトレジスト膜に入射した単波長の照射光が基板から反射してきた反射光と干渉し、このためホトレジスト膜の厚さ方向で吸収される光エネルギー量が異なることに起因して発生し、ホトレジスト膜の膜厚のパラツキが現像後に得られるパターン寸法のバラツキに影響を与え、結果としてパターン寸法精度を低下させることになる。このようなパターン寸法精度の低下は特に段差を有する基板上に微細なパターンを形成する際に、ホトレジスト膜の膜厚が段差の凹凸部において必然的に異なることから大きな問題となり、前記した干渉作用をなくし、段差を有する基板上に形成する微細パターンにおいてもパターン寸法精度を低下させない技術の開発が望まれている。

【0005】従来、このような干渉作用を低減させる手段として、反射防止膜を基板上に形成する方法や、ホ

2

レジスト膜上に反射防止膜としてポリビニルアルコールなどの水溶性樹脂膜を形成する方法が提案されている（特開平3-222409号公報）。しかしながら、前者の反射防止膜を基板上に形成させる方法においては、ある程度干渉作用は低減できるものの、露光光と同一波長の光を使ってマスク合わせを行うと基板上の反射防止膜によってマスク合わせ検出信号も弱くなり、マスク合わせができないという欠点があり、またホトレジストパターンを精度よく反射防止膜へパターン転写したあとで素子に影響を与えずに除去しなければならないために、作業工程数が増加するのを免れず、必ずしもすべての基板加工に適用できるものではなく、実用的な方法ではない。一方、ホトレジスト膜上に反射防止膜を形成する方法は複雑な工程がない点では実用的ではあるが、干渉防止の効果が十分ではなく、微細なパターンを形成する際には、微小の干渉作用がパターン寸法精度に大きく影響するため、近年の半導体素子製造分野における加工寸法の微細化には十分対応できず、さらに優れた干渉防止膜の開発が強く要求されているのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、ホトリソグラフィ技術により、特に微細パターンの形成を行う際に、ホトレジスト膜内で照射光が基板からの反射光と干渉することに起因するパターン寸法精度の低下を防止する干渉防止膜をレジスト膜上に形成するためのレジスト用塗布液、及びこのものを用いたレジスト材料を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、レジスト材料の光の干渉に基づく寸法精度低下を防止すべく鋭意研究を重ねた結果、水溶性膜形成成分と特定の界面活性剤を含有するレジスト用塗布液から成る干渉防止膜を表面に有するレジスト材料により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤を含有して成るレジスト用塗布液、及び該塗布液から成る干渉防止膜を表面に有するレジスト材料を提供するものである。

【0009】本発明のレジスト用塗布液に用いられる水溶性膜形成成分については、水溶性を有し、かつ照射光に対して透過性を有するものであればよく、特に制限はないが、例えば（1）スピン塗布法など慣用的な塗布手段により、均一な塗膜が形成できる、（2）ホトレジスト膜上に塗膜しても、ホトレジスト膜との間に変質層を形成しない、（3）活性光線を十分に透過でき、吸収係数の小さい透明性の高い被膜を形成できる、などの特性を有するものを用いるのがよい。

【0010】このような水溶性膜形成成分としては、例

3

例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース系重合体、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリル酸などを単量体とするアクリル系重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル系重合体を挙げることができるが、これらの中で、分子中に水酸基を有しない水溶性ポリマーである上記アクリル酸系重合体やポリビニルピロリドンなどが好適であり、特にポリビニルピロリドンが好ましく使用できる。これらの水溶性膜形成成分は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0011】一方、フッ素系界面活性剤としては、特に限定なく用いることができるが、特にアニオンタイプで、かつ非金属イオン系のものが好適に使用できる。このアニオンタイプで非金属イオン系のフッ素系界面活性剤としては、一般式(I) $RfCOOM$ 及び一般式(II) $R'fSO_3M$ [式中Rf、R'fは炭素原子数2〜20の飽和又は不飽和の炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置き換えたフッ化炭化水素基であり、MはH、NH₄又はN(R₁R₂R₃R₄)であり、R₁、R₂、R₃、R₄はそれぞれ独立して水素原子又は低級アルキル基を示す]で表わされるフッ素原子含有化合物を少なくとも1種を含むものを挙げることができ、これらフッ素原子含有化合物としては、例えばパーフルオロカプリル酸、パーフルオロオクチルスルホン酸、パーフルオロカプリル酸アンモニウム、パーフルオロカプリル酸テトラメチルアンモニウムなどが挙げられる。また、実用的にはパーフルオロアルキルスルホン酸アンモニウム塩を含有するフッ素系界面活性剤として市販されているフロラードFC-93(3M社製)などが好適に使用できる。

【0012】本発明のレジスト用塗布液は、通常水溶液の形で用いられ、水溶性膜形成成分の含有量は0.5〜30重量%の範囲にあるのが望ましく、また、フッ素系界面活性剤の含有量は0.5〜50重量%の範囲にあるのが好ましい。

【0013】また、本発明のレジスト用塗布液は前記し

4

たように水溶液の形で通常使用されるが、イソプロピルアルコールなどのアルコール系有機溶剤を含有するとフッ素系界面活性剤の溶解性が向上し、膜の均一性が改善されるので、必要に応じ、アルコール系有機溶剤を添加してもよい。この場合、該アルコール系有機溶剤の添加量は塗布液全量に基づき、20重量%までの範囲で選ぶのがよい。

【0014】さらに、本発明のレジスト用塗布液には、塗布膜特性を向上させるための各種添加剤を、本発明の目的がそこなわれない範囲で所望に応じ添加することもできる。

【0015】本発明のレジスト材料は、その表面に前記塗布液から成る干渉防止膜を有するものであるが、該レジスト材料に使用されるホトレジストについては特に制限はなく、通常使用されているものの中から任意に選ぶことができ、ポジ型のものでも、ネガ型のものでも、あるいは化学増幅型のものでも限定なく使用することができるが、好ましいものとしては、感光性物質と被膜形成物質とから成り、かつアルカリ水溶液により現像できるものを挙げるができる。

【0016】特に有利なレジストは、最近の超微細加工に十分適応しうる諸要求特性を備えたポジ型及びネガ型ホトレジストである。特にポジ型ホトレジストとしてはキノンジアジド系感光性物質と被膜形成物質とを含む組成物から成るものが好適である。

【0017】前記感光性物質としては、キノンジアジド基含有化合物、例えばオルトベンゾキノンジアジド、オルトナフトキノンジアジド、オルトアントラキノンジアジドなどのキノンジアジド類のスルホン酸とフェノール性水酸基又はアミノ基を有する化合物とを部分若しくは完全エステル化、又は部分若しくは完全アミド化したものが挙げられ、前記のフェノール性水酸基又はアミノ基を有する化合物としては、例えば2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノン、あるいは没食子酸アリール、フェノール、p-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノ、ビスフェノールA、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残しエステル化又はエーテル化された没食子酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミンなどが挙げられる。そして、特に好ましいキノンジアジド基含有化合物は、上記したポリヒドロキシベンゾフェノンとナフトキン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド又はナフトキン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリドとの完全エステル化物や部分エステル化物が好ましい。

【0018】また、被膜形成物質としては、例えばフェ

ノール、クレゾール、キシレノールなどとアルデヒド類とから得られるノボラック樹脂、アクリル樹脂、スチレンとアクリル酸との共重合体、ヒドロキシスチレンの重合体、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、ポリビニルヒドロキシベンザルなどのアルカリ可溶性樹脂が有効である。特に好ましいポジ型ホトレジストとしては、被膜形成物質としてクレゾールやキシレノールの単独又は混合物とアルデヒド類から合成されるノボラック系樹脂を用いたものであり、低分子量域をカットした重量平均分子量が2000~20000、好ましくは5000~1

【0019】前記ポジ型ホトレジストにおいては前記した感光性物質が、被膜形成物質100重量部に対して、10~40重量部、好ましくは15~30重量部の範囲で配合されたものが好ましく用いられる。

【0020】また、ネガ型ホトレジストについては特に制限はなく、従来ネガ型ホトレジストとして公知のものはすべて使用することができるが、微細パターン形成用のネガ型ホトレジストとして用いられるバインダー、酸発生剤及びベースポリマーの3成分を含有してなる化学増幅型のネガ型ホトレジストが好ましい。

【0021】次に、本発明のレジスト材料の作成及び使用方法について1例を示すと、シリコンウエハーなどの基板の上に、ホトレジスト膜を形成したのち、前記のようにして調製されたレジスト用塗布液をスピンナー法によりホトレジスト膜上に塗布し、次いで加熱処理を施すことで、ホトレジスト膜上に干渉防止膜を形成させ、本発明のレジスト材料を作成する。この場合、加熱処理は必ずしも必要な処理ではなく、均一性に優れた良好な塗膜が塗布するだけで得られる場合には行わなくてもよい。

その後、紫外線、遠紫外線（エキシマレーザを含む）などの活性光線を縮小投影露光装置を用いて、干渉防止膜を介してホトレジスト膜に選択的に照射したのち、現像処理を施すことで、シリコンウエハー上にレジストパターンを形成する。該干渉防止膜は活性光線の干渉作用を効果的に低減させるための最適膜厚を有し、この最適膜厚は、式

$$\lambda/4n$$

（式中：λは使用する活性光線の波長、nは干渉防止膜の屈折率を示す）の奇数倍である。例えば屈折率1.29の干渉防止膜であれば、紫外線（g線）に対しては85nmの奇数倍、紫外線（i線）に対しては71nmの奇数倍、また遠紫外線（エキシマレーザ）に対しては48nmの奇数倍がそれぞれ活性光線に対する最適膜厚であり、それぞれの最適膜厚のプラスマイナス5nmの範囲が好ましい。また、該干渉防止膜はホトレジスト膜の現像処理と同時に除去することも可能であるが、完全に除去させるためには現像処理前に、干渉防止膜を剥離処理することが好ましい。この剥離処理は、例えばスピンナーによりシリコンウエハーを回転させながら、干渉

防止膜を溶解する溶剤を塗布することで干渉防止膜のみを完全に除去することができる。干渉防止膜を除去する溶剤としては界面活性剤を配合した水溶液を使用することができる。

【0022】

【発明の効果】本発明のレジスト材料における干渉防止膜はリソグラフィー技術における干渉作用を低減する作用に優れるため、結果としてパターン寸法精度の優れたレジストパターンを形成することができ、また干渉作用の低減作用が優れることから従来の反射防止膜では十分な効果が得られなかった微細パターンの形成においても寸法精度が低下することがないという半導体素子の製造分野において、極めて実用性に優れた効果を奏する。

【0023】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0024】実施例1

クレゾールノボラック樹脂とナフトキンジアジド化合物を含有して成るポジ型ホトレジストであるTHMR-iP3000（東京応化工業社製）を、11枚の6インチシリコンウエハー上にスピンナー法により回転数をそれぞれ変えて塗布し、ホットプレート上で90℃、90秒間乾燥することで、ホトレジスト膜厚が0.94~1.10μmの範囲のシリコンウエハーを得た。

【0025】次いで、11枚のシリコンウエハー上に形成されたホトレジスト膜の上に、10重量%ポリビニルピロリドン水溶液24gに、フッ素系界面活性剤FC-93（水73重量%とイソプロピルアルコール27重量%とから成る溶媒に、パーフルオロアルキルスルホン酸アンモニウム塩が26重量%含有された溶液、3M社製）を27g配合したのち、純水を加えて全体を200gとして調製した塗布液を塗布し、90℃、90秒間乾燥することで、膜厚約650Åの干渉防止膜を形成した。その後、縮小投影露光装置NSR1755i7A（ニコン社製）を使用して露光したのち、ホットプレート上で110℃、90秒間のベーク処理を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて、23℃で65秒間バドル現像処理したのち、純水にて30秒間洗浄することでホトレジストパターンを形成した。

【0026】そして、それぞれ11枚のシリコンウエハー上に同一露光量で形成された0.45μmのラインパターン寸法とホトレジスト膜厚との関係について、縦軸に0.45μmラインパターンの寸法変動、横軸にホトレジスト膜厚をプロットして得られたグラフを図1に示したところ、寸法変動の最大値は約0.03μmであった。

【0027】比較例1

実施例1で使用した干渉防止膜形成塗布液において、フ

7

ッ素系界面活性剤を使用しない以外は、実施例1と同様な操作によりホトレジストパターンを形成し、同様に $0.45\mu\text{m}$ のラインパターン寸法とホトレジスト膜厚との関係について調べ、グラフを図2に示したところ、寸法変動の最大値は約 $0.10\mu\text{m}$ であった。

【0028】実施例2

バインダーと酸発生剤とベースポリマーの3成分から成る化学増幅型のネガ型ホトレジストであるTHMR-1N200（東京応化工業社製）を、9枚の6インチシリコンウエハー上にスピナー法により回転数をそれぞれ

変えて塗布し、ホットプレート上で、 90°C 、90秒間乾燥することで、ホトレジスト膜厚が $0.93\sim 1.03\mu\text{m}$ の範囲のシリコンウエハーを得た。

【0029】次いで、9枚のシリコンウエハー上に形成

されたホトレジスト膜の上に、実施例1と同様にして干渉防止膜を形成し、さらに同様の操作によりホトレジストパターンを形成した。

【0030】そして、それぞれ9枚のシリコンウエハー

上に同一露光量で形成された $0.45\mu\text{m}$ のラインパターン寸法とホトレジスト膜厚との関係について、縦軸に

$0.45\mu\text{m}$ ラインパターンの寸法変動、横軸にホトレジスト膜厚をプロットして得られたグラフを図3に示したところ、寸法変動の最大値は約 $0.07\mu\text{m}$ であった。

【0031】比較例2

実施例2で使用した干渉防止膜形成塗布液を使用しない

8

以外は、実施例2と同様の操作によりホトレジストパターンを形成し、同様に $0.45\mu\text{m}$ のラインパターン寸法とホトレジスト膜厚との関係について調べ、グラフを図4に示したところ、寸法変動の最大値は約 $0.17\mu\text{m}$ であった。

【0032】実施例3

実施例1で使用した干渉防止膜形成塗布液に代えて、10重量%ポリビニルピロリドン水溶液10gにパーフルオロカプリル酸アンモニウム4gを配合したのち、純水を加えて全体を100gとして調製した塗布液を用いた以外は、実施例1と同様の操作によりホトレジストパターンを形成し、同様に $0.45\mu\text{m}$ のラインパターン寸法とホトレジスト膜厚との関係について調べ、グラフを図5に示したところ、寸法変動の最大値は約 $0.03\mu\text{m}$ であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得たホトレジストについての膜厚とラインパターンの寸法変動との関係を示すグラフ。

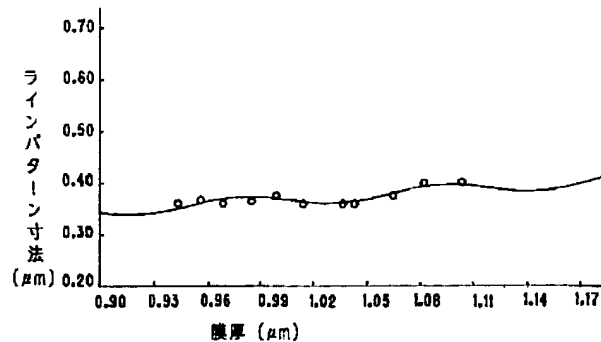
【図2】 比較例1で得たホトレジストについての膜厚とラインパターンの寸法変動との関係を示すグラフ。

【図3】 実施例2で得たホトレジストについての膜厚とラインパターンの寸法変動との関係を示すグラフ。

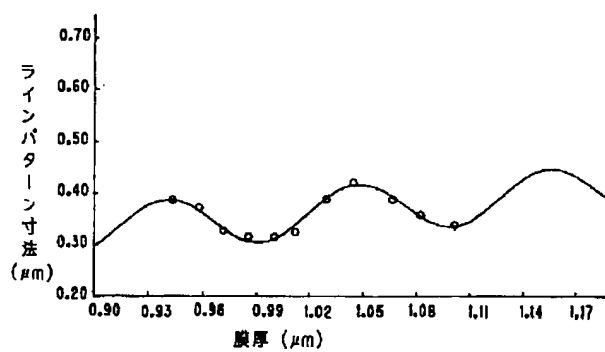
【図4】 比較例2で得たホトレジストについての膜厚とラインパターンの寸法変動との関係を示すグラフ。

【図5】 実施例3で得たホトレジストについての膜厚とラインパターンの寸法変動との関係を示すグラフ。

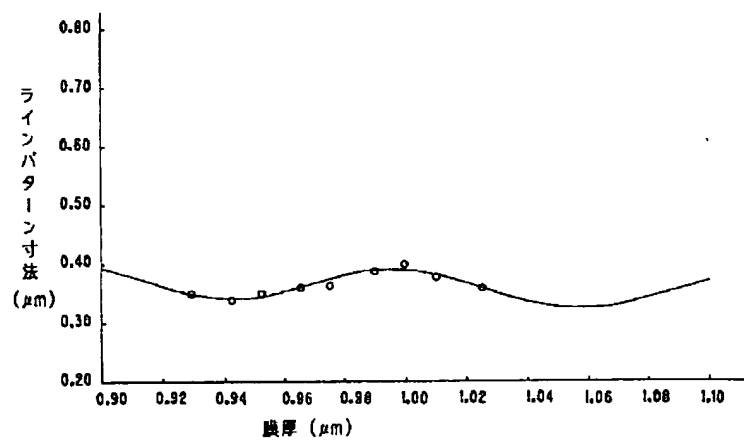
【図1】



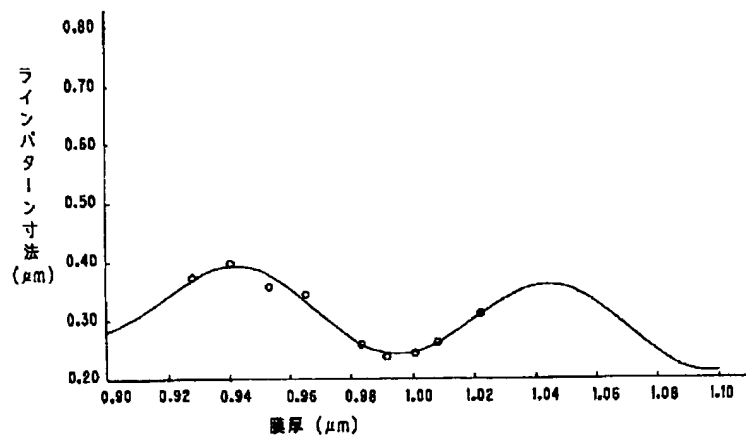
【図2】



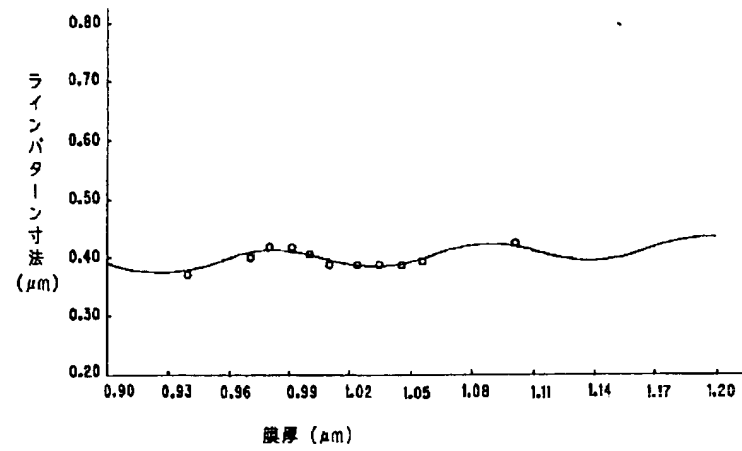
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内